

**Schriftliche Prüfung 2. Vordiplom / BSc  
Frühling 2005****D – CHAB/BIOL****Musterlösung**

---

Vorname:..... Name:.....

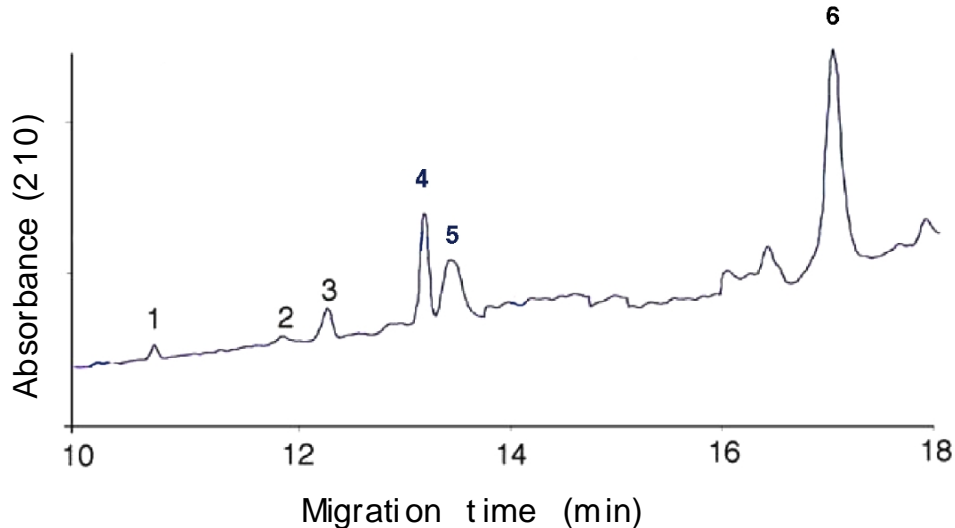
---

- ◆ Jede Aufgabe wird separat bewertet. Die maximal erreichbare Punktzahl beträgt **36**. Die Maximalnote wird mit mindestens **30** Punkten erreicht.
- ◆ Zeit: **60 Minuten**. Teilen Sie sich Ihre Zeit gut ein!
- ◆ Unleserliche Texte, unklare Formulierungen oder unsaubere Skizzen können nicht bewertet werden. Bitte bemühen Sie sich um eine saubere Darstellung.
- ◆ Beginnen Sie jede Aufgabe auf einem neuen Blatt und schreiben Sie jedes abzugebende Blatt einzeln mit Ihrem Namen an.
- ◆ Dieses Deckblatt ist ausgefüllt abzugeben.
- ◆ Wir bitten Sie um Fairness und wünschen Ihnen viel Erfolg!



## Aufgabe 1 10 Punkte

Zur Bestimmung der Konzentration verschiedener Säuren in Bier wurde im Analyzelabor einer Brauerei Kapillarelektrophorese eingesetzt.



Die Peaknummern entsprechen folgenden Substanzen: (1) Oxalsäure, (2) Fumarsäure, (3) Ketoglutaräure, (4) Methyl-fumarsäure, (5) Malonsäure, (6) Bernsteinsäure.

a) Berechnen Sie die Auflösung der Peaks 4 und 5. (2 Punkte)

Die Formel für die Auflösung zweier Peaks steht im Skript auf Seite 15:

$$R_S = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{\frac{W_A}{2} + \frac{W_B}{2}} = \frac{13.43 \text{ min} - 13.16 \text{ min}}{\frac{0.16 \text{ min}}{2} + \frac{0.32 \text{ min}}{2}} = 1.125$$

Kleine Abweichungen in den numerischen Werten werden selbstverständlich toleriert.

b) Was für ein Detektor wurde eingesetzt? (1.5 Punkte)

Da die Ordinatenachse mit "Absorbance" bezeichnet ist, wurde offenbar eine optische Methode verwendet. Die Wellenlänge "(210)" weist auf ein UV-Spektrometer hin.  
UV-Spektrometer: 1 Punkt, Begründung 0.5 Punkte.

c) Was für alternative Detektionsmethoden könnten Sie einsetzen? (1.5 Punkte)

1 Punkt wurde für folgende Methoden vergeben: MS, IR, Fluoreszenz. Begründung (0.5 Punkte): MS ist ein universeller Detektor, der alle Substanzen erkennen kann, solange sie genügend flüchtig sind. Im IR-Spektrum lässt sich für alle Substanzen eine Bande finden, die für die Detektion geeignet ist. Vorsicht: bei Gegenwart von Wasser sind breite Banden für die O-H-Streckschwingung ( $3700 \text{ cm}^{-1}$ ) und H-O-H-Deformationsschwingung ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erwarten. Ob die Substanzen genügend fluoreszieren, müsste experimentell überprüft werden. Es ist jedenfalls einen Versuch wert.

Begründen Sie Ihre Antworten.

Nach einem betriebswirtschaftlichen Nachdiplomstudium hat der Laborleiter (in der Bierindustrie gibt es kaum Laborleiterinnen) erkannt, dass Zeit Geld ist und beschlossen, mit einer kürzeren Analysezeit wesentlich mehr Biere pro Arbeitstag zu testen.

- d) Nennen und begründen Sie 3 Massnahmen, mit denen Sie die Analysezeit verkürzen. (3 Punkte)

Folgende Massnahmen wurden mit 1 Punkt bewertet (maximal 3 Punkte):

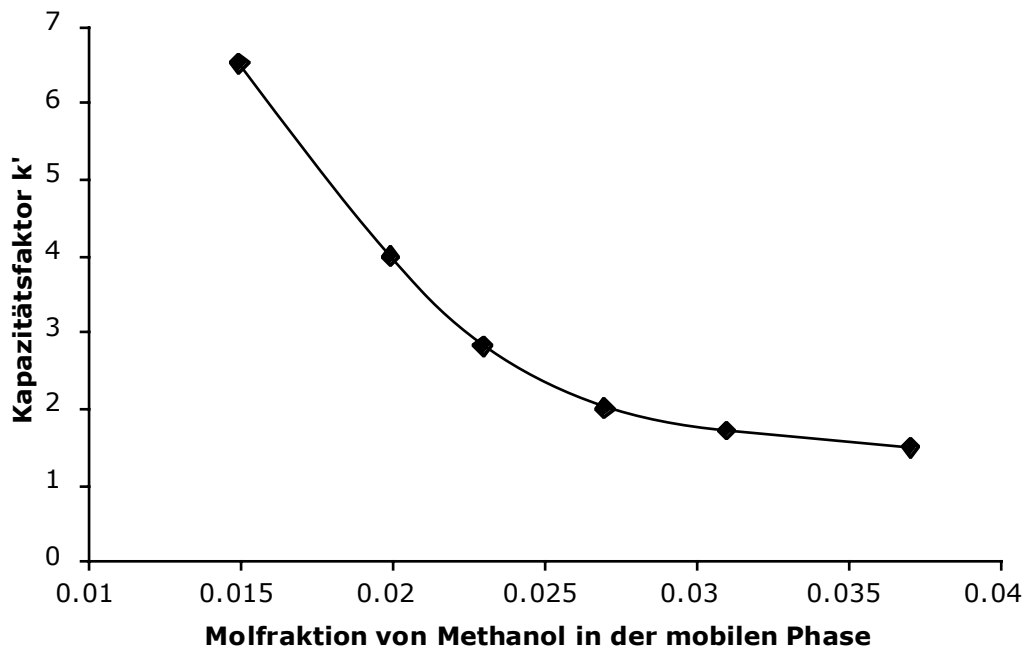
- Durch eine kürzere Säule verliert man zwar Auflösung, gewinnt aber Zeit.
  - Eine höhere Feldstärke bewirkt eine grössere Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.
  - Da es sich bei den zu trennenden Substanzen um Carbonsäuren handelt, liegen nicht alle Moleküle in einem elektrisch geladenen Zustand vor. Die ungeladenen fließen mit dem elektroosmotischen Fluss, der der Bewegung der Anionen entgegengerichtet ist. Um möglichst viele Moleküle zu deprotonieren, wählt man einen hohen pH.
  - Durch eine höhere Temperatur wird die Viskosität der Pufferlösung erniedrigt und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen erhöht.
  - Eine höhere Pufferkonzentration erniedrigt das Zeta-Potential. Dadurch verlangsamt sich der elektroosmotische Fluss, der der Bewegung der Anionen entgegengerichtet ist.
- e) Es besteht der Verdacht, dass während des Brauprozesses Verunreinigungen von Benzol und Phenol ins Bier gelangen. Schlagen Sie eine Änderung des Experimentes vor, so dass diese beiden Substanzen gleichzeitig mit den oben aufgelisteten Säuren in einem elektrophoretischen Experiment getrennt und nachgewiesen werden können. Begründen Sie Ihre Antworten. (2 Punkte)

Eine Möglichkeit zur Trennung ungeladener Spezies besteht im Einsatz der Mizellar-CE. Dabei wird dem Puffer ein Tensid beigegeben, das Mizellen bildet. Die Mizellen sind geladen und fließen daher nicht mit dem elektroosmotischen Fluss. Je nach Verteilung zwischen Puffer und Mizellen bewegen sich ungeladene Analyten mit einer Geschwindigkeit, die zwischen jener des elektroosmotischen Flusses und jener der Mizellen liegen. Durch die unterschiedliche Verteilung zwischen Puffer und Mizellen können die ungeladenen Analyten voneinander getrennt werden.

## Aufgabe 2 3 Punkte

Ein polares Arzneimittel wurde mit Normalphasen-HPLC untersucht. Die mobile Phase besteht zum grössten Teil aus Dichlormethan und zu einem kleineren Teil aus Methanol.

Es wurden sechs Chromatogramme mit leicht unterschiedlicher mobiler Phase aufgenommen. Für jedes Experiment wurde der Kapazitätsfaktor  $k'$  bestimmt (siehe Figur).



- a) Wieso nimmt  $k'$  bei einem zunehmenden Anteil an Methanol in der mobilen Phase ab? Argumentieren Sie so präzise wie möglich.

Die Formel für  $k'$  steht im Skript auf Seite 10:

$$k'_A = K_A \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

Der polare Analyt tendiert dazu, sich an die ebenfalls polare stationäre Phase zu binden. Erhöht man den Anteil des polaren MeOH in der mobilen Phase, wird der Aufenthalt in der mobilen Phase zunehmend erleichtert. Dadurch verkleinert sich die Retentionszeit. Eine Erhöhung des MeOH-Anteils führt also zu einem kleineren  $k'$ .

### Aufgabe 3 5 Punkte

Auf einem ehemaligen Industriegelände soll eine Schule gebaut werden. Während der Bauarbeiten stellt sich heraus, dass der Boden möglicherweise mit toxischen Dioxinen (das heisst chlorierten Dibenz-p-dioxinen (CDDs), chlorierten Dibenzofuranen (CDFs) und polychlorierten Biphenylen (PCBs)) verunreinigt ist. Zur Abschätzung des Gefahrenpotentials haben Sie die Aufgabe, die Konzentration dieser Substanzen im Boden zu bestimmen.

a) Wie arbeiten Sie die Bodenproben auf ? (3 Punkte)

Extraktion mit einem apolaren organischen Lösungsmittel, die Lösung klären durch Filtrieren oder Zentrifugieren, schliesslich einengen durch Verdampfen eines Grossteils des Lösungsmittels.

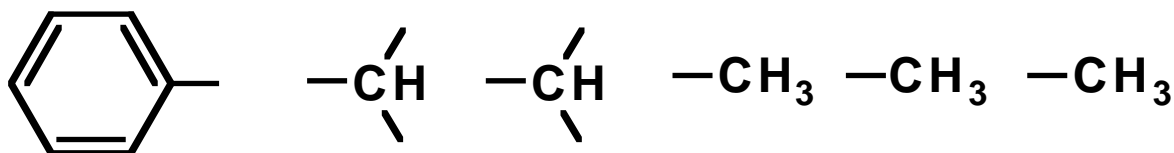
b) Was für eine chromatographische Methode wählen Sie zur Trennung der Dioxine? Welchen Detektor setzen Sie ein? Ihnen steht kein MS zur Verfügung. (2 Punkte)

Die bevorzugte Methode besteht in der gaschromatographischen Trennung mit anschliessender Detektion mit einem ECD, der auf halogenierte Verbindungen besonders empfindlich reagiert.

Es kann aber auch HPLC zur Trennung eingesetzt werden. Als Detektor eignet sich UV, da die Verbindungen aromatische Ringe enthalten. Man könnte auch prüfen, ob sich ein Fluoreszenzdetektor eignet.

### Aufgabe 4 7 Punkte

Auf der folgenden Seite finden Sie das Massenspektrum und das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **L18**. Sie besteht aus folgenden Teilstrukturen:



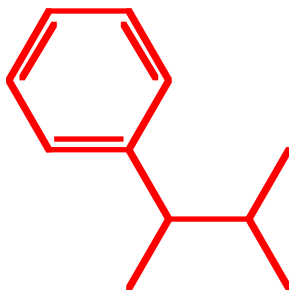
Die Verbindung hat die relative Molmasse  $M_r = 148$ .

Ein Hinweis zum  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:

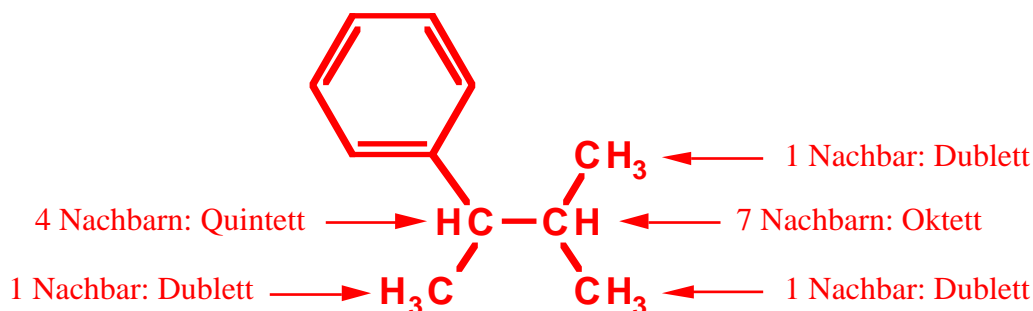
Das Signal bei 1.8 ppm besteht aus 8 Linien. Die äussersten Linien sind im Rauschen der Basislinie verschwunden.

a) Zeichnen Sie die Strukturformel von L18. (2.5 Punkte)

Die Idee ist natürlich, dass die Struktur aus den Spektren hergeleitet wird. Sie kann aber auch ohne diese Information gebildet werden. Von den Fragmenten sind vier endständig, können also nicht direkt zusammengefügt werden. Die beiden CH-Gruppen müssen also notwendigerweise verbunden werden. Dadurch entsteht ein Fragment mit vier Ansatzstellen, an die jeweils eine endständige Gruppe angehängt wird.



b) Erklären Sie die Aufspaltungsmuster im aliphatischen Bereich. (2.5 Punkte)

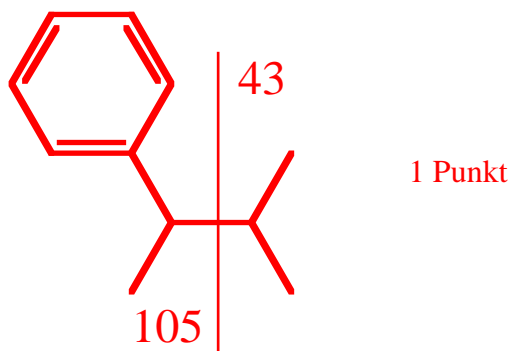


Für jedes richtig erklärte Aufspaltungsmuster 0.5 Punkte.

Beachten Sie, dass die CH-Gruppe neben dem Ring ein chirales Zentrum ist. Von diesem C-Atom gehen vier verschiedene Substituenten aus. Es gibt also prinzipiell keine Symmetrie im

Molekül. Daher haben die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Isopropylgruppe nicht die gleiche chemische Verschiebung.

- c) Erklären Sie den Basispeak im Massenspektrum. Nehmen Sie die Fragmentierungsregeln zu Hilfe. (2 Punkte)

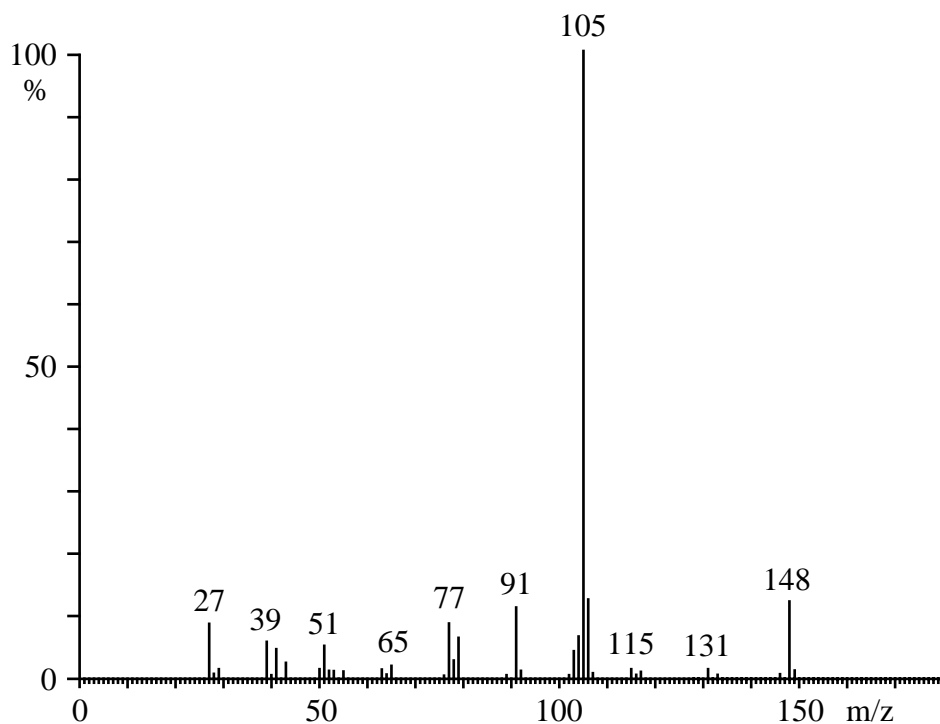


Die Fragmentierung wird durch den Arylring gesteuert (Regel III). Das ehemalige chirale Zentrum wird durch Konjugation mit dem Ring stabilisiert. (1 Punkt)

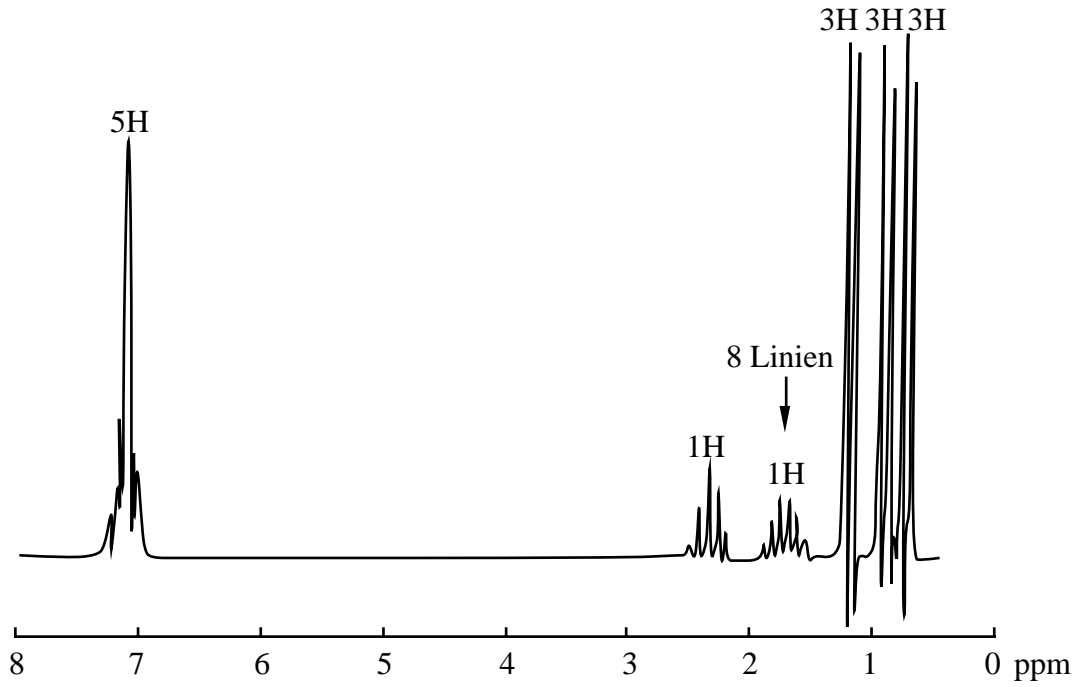
Regel II lässt sich hier nicht anwenden, da sie nur für Aliphaten gilt. Dieser Punkt wurde aber in der Vorlesung nicht mit letzter Klarheit erwähnt. Daher wurde auch für das Nennen der Regel II ein Punkt vergeben.

**MS:** EI, 70 eV

**L18**

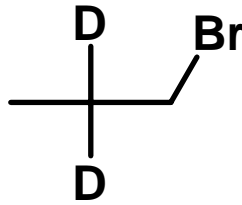




**$^1\text{H-NMR}$ :**100 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ **L18**

### Aufgabe 5 3 Punkte

Unten finden Sie das IR-Spektrum der Verbindung **P17**. Sie hat folgende Struktur:



Das Symbol D steht für Deuterium  $^2\text{H}$ .

- a) Die Banden in der Nähe von  $3000\text{ cm}^{-1}$  stammen von den C–H-Streckschwingungen. Schätzen Sie die Lage der C–D-Streckschwingungen ab. Nehmen Sie an, die Bindungsstärken der C–H- und C–D-Bindungen seien gleich.

Skript S. 60:

Mit dem Modell des harmonischen Oszillators lässt sich die Eigenfrequenz eines zweiatomigen Moleküls berechnen.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Die Kraftkonstanten  $k$  der beiden Bindungen werden als gleich angenommen. Daher sind nur die Massen der beteiligten Kerne entscheidend. Da D schwerer ist als H, ist die Schwingung langsamer.

$$\mu_{\text{C-H}} = \frac{12 \cdot 1}{12 + 1} = \frac{12}{13} \quad \mu_{\text{C-D}} = \frac{12 \cdot 2}{12 + 2} = \frac{24}{14}$$

$$\frac{\mu_{\text{C-D}}}{\mu_{\text{C-H}}} = 2 \frac{13}{14} \approx 2 \quad \frac{\tilde{\nu}_{\text{C-D}}}{\tilde{\nu}_{\text{C-H}}} = \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{14}{13}} \approx \sqrt{\frac{1}{2}}$$

Die Banden der C–D-Streckschwingung findet man also bei ca.  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Es sind zwei Banden, da die beiden C–D-Oszillatoren der  $\text{CD}_2$ -Gruppe gekoppelt sind. Man findet also eine Bande für die symmetrische und eine für die asymmetrische D–C–D-Streckschwingung.

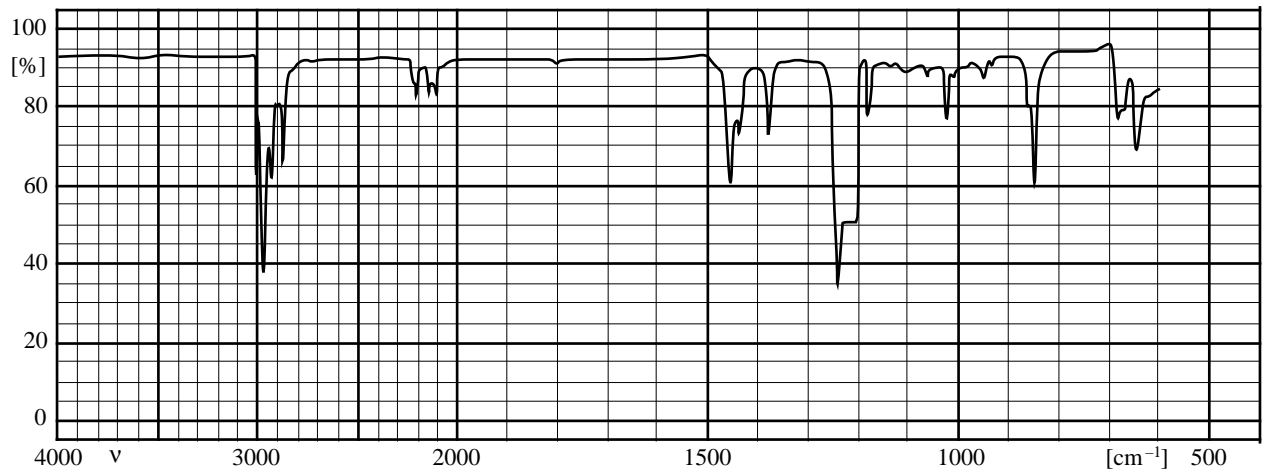
Es ist auch möglich, die Formel auf S. 62 zu verwenden:

$$\tilde{\nu} = 2914 \sqrt{k^* \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

mit  $k^* = 1$  für die C–D-Einfachbindung. Das ergibt eine Bandenlage von  $2226\text{ cm}^{-1}$ .

**IR:** aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ , Schichtdicke 0.1 mm

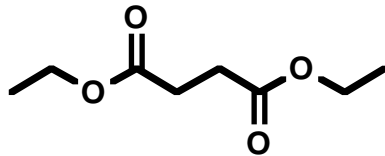
**P17**



**Aufgabe 6 8 Punkte**

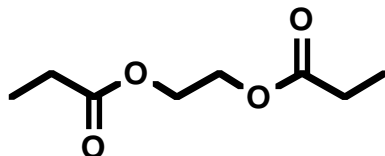
Auf den folgenden Seiten finden Sie die IR-, Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung **S11**. Für sie werden die alternativen Konstitutionen 1-4 vorgeschlagen. Finden Sie für jede Alternative mindestens zwei spektroskopische Argumente, die gegen sie sprechen. (1 Punkt für jedes Argument, maximal 2 Punkte pro Alternative)

**S11**



Die beiden benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Mitte führen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Singlett mit Integral 4. Aus Symmetriegründen haben alle vier Protonen die gleiche chemische Verschiebung. In so einem Fall äussern sich allfällige Kopplungen zwischen den Protonen nicht im Spektrum. Zum Vergleich: das Signal einer isolierten  $\text{CH}_3$ -Gruppe erscheint als Singlett mit Integral 3.

①



Der zweithöchste Peak im MS bei  $m/z = 129$  lässt sich nicht erklären. (Er entsteht durch Abspaltung von  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  aus S11.)

Der Basispeak im MS ist zwar durch eine direkte Fragmentierung machbar, die Spaltung an jener Stelle wird aber von keiner Fragmentierungsregel gestützt.

Das Singlett mit Integral 4 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wäre bei einer chemischen Verschiebung von über 4 ppm zu erwarten.

Das Quartett mit Integral 4 im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wäre bei einer chemischen Verschiebung von unter 3 ppm zu erwarten.

Als nicht richtig wurden Aussagen dieser Art gewertet: Die chemische Verschiebung der mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppen müsste wesentlich höher sein. (Stimmt, nämlich bei etwa 4.2 ppm. Dort HAT es aber ein Signal. Es hat nur das falsche Aufspaltungsmuster, was klar gemacht werden muss).

②



Bemerkung 1: Die C-Atome der CH-Gruppen sind chirale Zentren. Je nach Konfiguration ergibt sich eine Mesoform (RS) oder eine chirale Verbindung, die als RR-Form, SS-Form oder als Gemisch davon vorliegen kann. Die Mesoform besitzt eine Spiegelebene (senkrecht zur Blattebene), die chiralen Formen eine 2-zählige Drehachse (in der Blattebene). In allen Fällen haben die Protonen der beiden benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Ring nicht die gleiche chemische Verschiebung. Dadurch werden die Kopplungen zwischen den Protonen sichtbar. Das entstehende Teilspektrum ist sehr komplex. (Für Freaks: Es handelt sich um ein System mit 24 Linien, die spiegelsymmetrisch angeordnet sind.) Die C-Atome der CH-Gruppen sind dank der Symmetrie in allen Fällen isochron. Dieses Wissen wurde nicht vorausgesetzt. Wer es dennoch gemerkt hat, bekam 2 Punkte, weil man sich in so einer Situation selbst ins Bein schießt. (Es war niemand).

Bemerkung 2: Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. In diesem Fall ist unklar, ob die Protonen der OH-Gruppen mit anderen Protonen koppeln. Das hängt von den Aufnahmebedingungen ab. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass die Kopplung infolge schnellem Austausch der Protonen nicht sichtbar ist. Es kann wahlweise eine Kopplung angenommen werden oder nicht. Es wird beides als richtig anerkannt, solange innerhalb einer Alternative der Standpunkt nicht geändert wird. Im Folgenden wird angenommen, die Kopplungen seien nicht sichtbar. [Für die gegenteilige Annahme stehen die Angaben in eckigen Klammern.]

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum müsste ein Signal für die CH-Gruppen erscheinen.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum dürfte nur ein einziges Signal für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen erscheinen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste für die CH-Protonen ein Quartett [Quintett] mit Integral 2 und einer chemischen Verschiebung von über 5 ppm sichtbar sein. [Für Freaks: die Kopplungskonstanten eines CH-Protons mit den Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe einerseits und dem OH-Proton andererseits brauchen nicht gleich zu sein. In diesem Fall ergäbe sich ein 8-Liniensystem, nämlich Dublett von Quartett.]

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste für die OH-Protonen ein (allenfalls breites) Singlett [Dublett, wenn scharf] mit Integral 2 erscheinen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum müsste für die  $\text{CH}_3$ -Protonen ein Dublett mit Integral 6 erscheinen.

Der Basispeak im MS lässt sich nicht durch eine einfache Reaktion erklären.

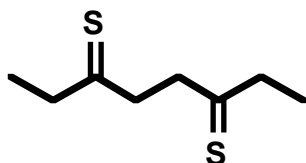
Das zweithöchste Signal im MS lässt sich nicht durch eine einfache Reaktion erklären.

Man müsste im IR-Spektrum bei ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$  die Bande der O-H-Streckschwingung sehen.

Man müsste im IR-Spektrum bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  die Bande der C=C-Streckschwingung sehen. (Für Freaks: die Bande ist aus Symmetriegründen schwach oder nicht vorhanden. Das Dipolmoment ändert sich während der Schwingung minimal.)

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wäre die chemische Verschiebung der beiden C ohne H unterhalb von 160 ppm.

3



Das zweithöchste Signal im MS bei  $m/z = 129$  kann nicht erklärt werden.

Der Basispeak im MS ist zwar durch eine direkte Fragmentierung machbar, aber das Fragment mit  $m/z = 101$  müsste ein S-Atom enthalten. Es müsste daher bei 103 ein Isotopensignal mit einer Höhe von (mindestens) 4.4% des Signals bei 101 vorhanden sein.

Im IR-Spektrum dürfte die Bande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$  nicht erscheinen, da keine Carbonylgruppe vorhanden ist.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wäre die chemische Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen unterhalb von 3 ppm.

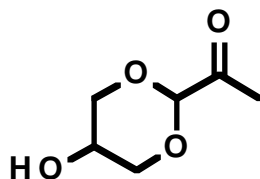
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wäre die chemische Verschiebung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen unterhalb von 40 ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wäre die chemische Verschiebung des Thiocarbonyl-C weit oberhalb von 200 ppm. (Solches Wissen wird natürlich nicht vorausgesetzt.)

Keine Punkte: Im IR-Spektrum müsste man die C=S-Streckschwingung sehen. (Das ist zwar richtig, aber in der Gegend von  $1050\text{ cm}^{-1}$  hat es eine Bande.)

Keine Punkte: Das Molekül enthält zwei S-Atome, daher müsste man bei  $M+2$ , also bei  $m/z = 176$  ein Isotopensignal mit einer Intensität von 8.8% vom Signal des Molekülions sehen. (Das ist zwar richtig, aber ein derart schwaches Signal würde nicht gezeichnet.)

4



Bemerkung 1: Die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im Ring sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht isochron. (Die Substituenten am Ring liegen wie die Protonen entweder oberhalb oder unterhalb der Blattebene.) Dadurch ergibt sich ein wesentlich komplizierteres Spektrum als jenes von S11. Wer dies erkannt hat, bekam 2 Punkte, weil man mit dieser Aussage Waffen aus der Hand gibt. Es konnte auch mit isochronen  $\text{CH}_2$ -Protonen argumentiert werden. Dies wird im Folgenden so gehandhabt.

Siehe Bemerkung 2 unter Alternative 2. Sie gilt hier auch.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum müsste man zwei Signale von CH-Gruppen sehen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dürfte man nur ein Signal von  $\text{CH}_2$ -Gruppen sehen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste man von der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ein Singlett mit Integral 3 sehen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste man von einer der CH-Gruppen ein Singlett mit Integral 1 und einer chemischen Verschiebung von über 5 ppm sehen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste von den  $\text{CH}_2$ -Gruppen ein Dublett mit Integral 4 sichtbar sein.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste für das OH-Proton ein (allenfalls breites) Singlett [Dublett, wenn scharf] mit Integral 1 erscheinen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum müsste für eine der CH-Gruppen ein Quintett [Sextett] mit Integral 1 sichtbar sein.

Das Gesamtintegral im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beträgt 10 statt 14.

Im MS könnte kein Signal bei  $m/z = 174$  erscheinen. Die Molmasse beträgt 146. (Bei 147 könnte es sich um das protonierte Moleküllion handeln.)

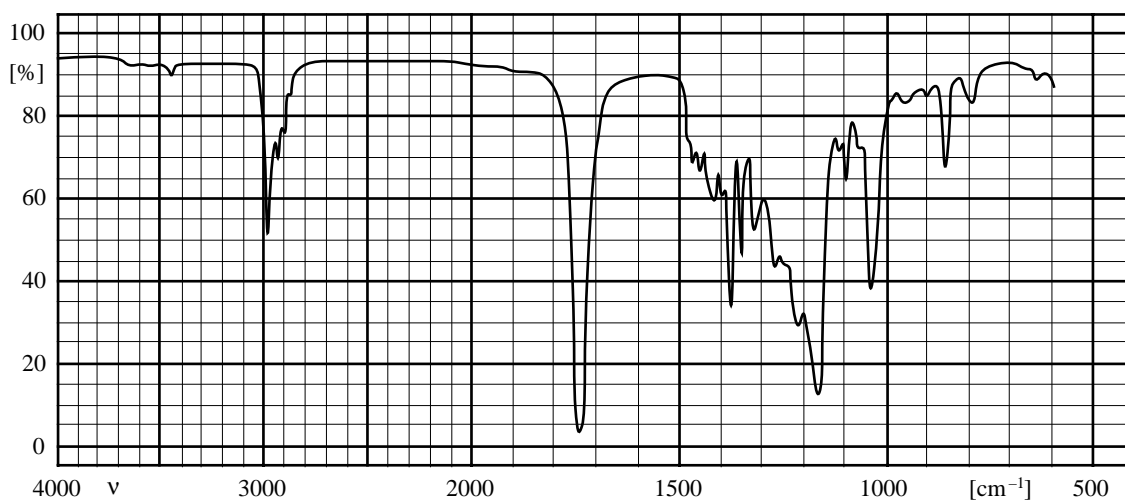
Man müsste im IR-Spektrum bei ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$  die Bande der O–H-Streckschwingung sehen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wäre die chemische Verschiebung des Carbonyl-C bei ca. 200 ppm.

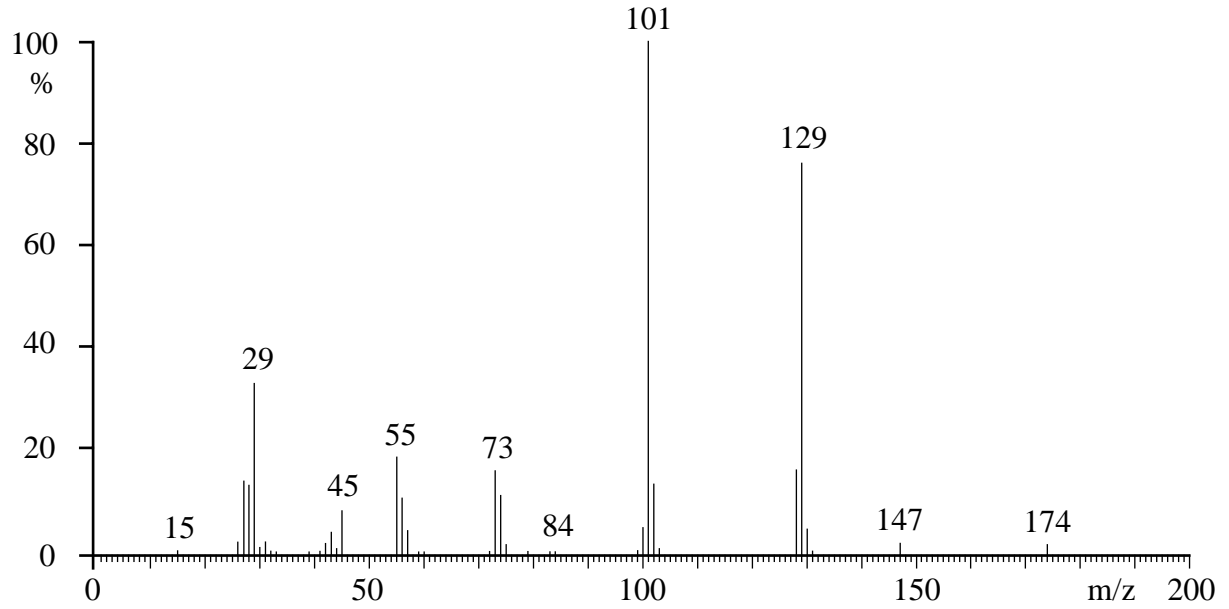
Im MS erwartet man die Spaltung der Bindung vom Ring zur Carbonylgruppe. Die Regel IV lässt sich gleich dreimal anwenden. Man kann also erwarten, dass eines der Signale  $m/z = 43$  oder  $m/z = 103$  intensiv sind. (Für Freaks: Dies ist gut argumentiert und gibt einen Punkt. Das MS lässt sich aber prinzipiell nur sehr schwer vorhersagen. Die Regeln sind keine Gesetze. Vielleicht findet das Molekül über eine Ringöffnung und anschließende Reaktionen einen energetisch günstigeren Weg, der dann häufiger besprochen wird als die direkte Fragmentierung.)

**IR:** aufgenommen in  $\text{CHCl}_3$ , Schichtdicke 0.1 mm

**S11**



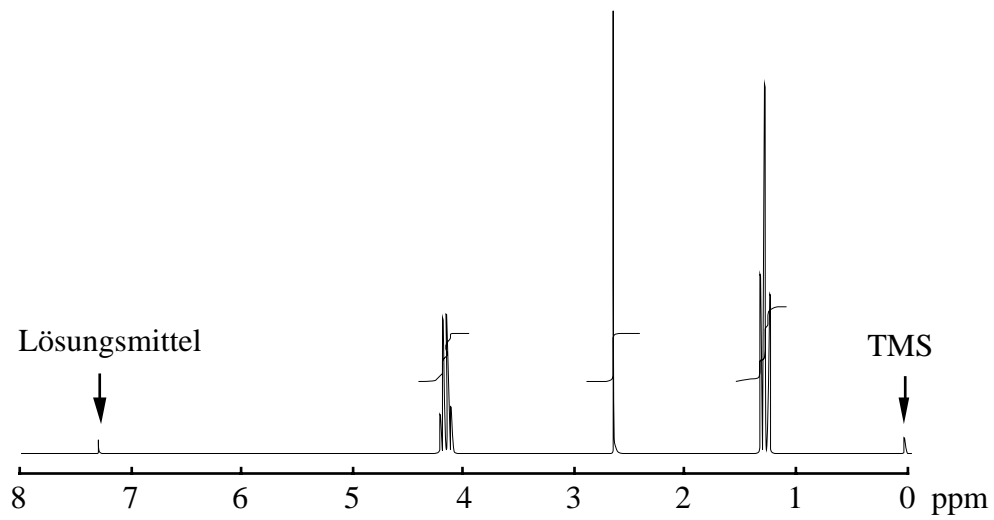
**MS:** EI, 70 eV



**$^1\text{H-NMR}$ :**

200 MHz, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$

**S11**



**$^{13}\text{C}$ -NMR:****S11**50 MHz, protonen-breitbandenkoppelt, aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$ 